

(C) (11) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

94535



(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 08.04.97

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 08J 3/02, D 21H 21/16 // D 21H 17/17

(21) Patentihakemus - Patentansökaning 925535

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 04.12.92

(24) Alkupäivä - Löpdag 04.12.92

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 05.06.94

(44) Nähtäväksipanoni ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.06.95SUOMI-FINLAND
(FI)Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(73) Maltija - Innehavare

1. Raisio Chemicals Oy, 21200 Raisio, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Zetter, Claes, Sirkkalankatu 11 a, 20500 Turku, (FI)
2. Nurminen, Markku, Järvinintytie, 21120 Raisio, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Hydrofobiliimadispersion valmistusprosessi
Process för framställning av en hydrofoblimdispersion

(56) Viitejulkaisut - Anförläda publikationer

EP A 369328 (D 21H 21/16), EP A 353212 (D 21H 17/29)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö kohdistuu paperi- ja kartonkiteollisuudessa käytettyjen hydrofobiliima dispersioiden valmistusprosesseen. Keksintö on sekä yksinkertainen että taloudellinen tapa valmistaa hydrofobiliimadispersiota joko liimatoimittajan taikka paperinvalmistajan tiloissa. Keksintö perustuu ns. korkeapaine keittimen käyttöön hydrofobiliima dispersion valmistuksessa.

Föreliggande uppfinning avser en framställningsprocess av hydrofoblim för användning inom pappers- och kartongindustrin. Uppfinningen innebär ett såväl enkelt som ekonomiskt sätt att framställa hydrofoblimdispersioner antingen i limleverantörens eller paperstillverkarens utrymmen. Uppfinningen baserar sig på användning av en sk. högtrycksskokare vid framställning av hydrofoblimdispersionen.

Hydrofobiliimadispersion valmistusprosessi -
Process för framställning av en hydrofoblimdispersion

5 Hydrofobiliimauksella tarkoitetaan paperin tai kartongin tekemistä enemmän tai vähemmän vettähylkiväksi. Tätä ominaisuutta voidaan mitata esim. nk. Cobb-testillä jossa mitataan veden tunkeutumista paperiin tai kartonkiin ajan funktiona. Tulos ilmoitetaan absorbtiona g/m^2 . Kunnolla hydrofobiliimatuissa tuotteissa arvo on yleensä $< 25 g/m^2$ 10 kun taas tuotteessa jota ei ole käsitelty hydrofobisuutta lisäävillä liimoilla arvo voi olla $> 100 g/m^2$.

15 Perinteisiä hydrofobiliimana käytettyjä yhdisteitä ovat puusta peräisin olevat hartsihapot ja niiden johdannaiset.

20 Tänä päivänä paperi- ja kartonkiteollisuus on yhä enemmän siirtynyt käyttämään hydrofobiliimaukseen nk. neutraali-liimoja jotka yleensä ovat alkyyliketeenidimeeri (AKD) - taikka alkenyyli-meripihkahappoanhydridi (ASA) - pohjaisia yhdisteitä.

25 Hydrofobiliimat toimitetaan yleensä paperi- tai kartonkitehtaille vesidispersiona jossa aktiiviaineen (AKD, ASA, hartsin) osuus tuotteessa on 5 - 50 % välillä. ASA tyypisen liiman ollessa kyseessä liimadispersio valmistetaan pääsääntöisesti paperi- tai kartonkitehtaalla.

30 Hydrofobiliimat lisätään paperi- tai kartonkikoneella valmistusprosessin alkuvaiheessa massasulppuun. Tietyissä tapauksissa näitä liimoja voidaan lisätä myös valmistusprosessin myöhemmässä vaiheessa esim. pintaliimapuristimella. Hydrofobiliimojen käyttömäärät ovat yleensä 0,05 - 2,0 % paperin tai kartongin kuivapainosta.

35 Hydrofobiliimadispersio sisältää aktiiviaineen (AKD, ASA, tai puuhartsia) lisäksi stabilointiaineita, pinta-aktiivisia aineita ym. lisäkemikaaleja. Stabilointiaineena

käytetään mm. kationista tärkkelystää, kationisia polyetyleeni-imiinejä, kationisia polyakryyliamideja, gelatiinia tai kaseiinia.

5 Pinta-aktiivisina aineina käytetään mm. sodiumlignosulfonaattia tai alkyylisulfonaatteja.

Tyypillisiä lisäkemikaaleja ovat biosidit, aluna ja pH-säätökemikaalit.

10 Yleinen tapa valmistaa hydrofobiliimadispersio näistä komponenteista on reaktorissa sekoittaen ja lämmittäen valmistaa homogeninen esiseos joka sisältää sopivassa suhteessa vettä, aktiiviaainetta, stabilointiaainetta, pinta-aktiivisia aineita ym. mahdollisia lisäkemikaaleja.

15 Kun homogeninen esiseos on aikaansaatu tämä kierrätetään korkeapainehomogenisaattorin, kolloidimyllyn taikka korkeakierroksisen keskipakopumpun läpi yleensä useamman kerran, kunnes riittävän pieni hiukkaskoko on aikaansaatu (yleensä 0,1 - 10 μm). Paine vaihtelee 50 - 500 baarin välillä ja lämpötila 50 - 100°C. Saavutettu dispersio ajetaan tämän jälkeen lämmönvaihtimen kautta tuotesäiliöön. Lämmönvaihtimessa dispersion lämpötila lasketaan < 30°C. Näitä periaatteita noudattavia prosesseja on kuvattu mm. julkaisuissa EP-353 212 ja EP-369 328.

20

25

30

35

Nyt on yllättäen havaittu että lähinnä tärkkelyksen keittoa varten suunniteltu korkeapainekeitin (höyrysuihkukeitin eli ns. Jet-keitin) toimii erittäin hyvänä dispersaattorina hydrofobiliimadispersio valmistuksessa. Tällainen höyrysuihkukeitinprosessi toimii seuraavasti:

Esiseos valmistetaan reaktorissa 1 samalla periaatteella kuin yllä olevassa prosessissa. Tämän jälkeen seos pumpataan itse keitinosaan 2, jossa seos kohtaa korkeapaineisen höyryvirran 3, ja lämpötila ja paine nousevat (paine

yleensä 2 - 15 baaria ja lämpötila 100 - 200°C). Tämän jälkeen ajetaan muodostunut dispersio putkimaiseen reaktoriin 4, jonka jälkeen paine ja lämpötila lasketaan paisutinlaitteessa 5 ja ylimäärä höyryä voidaan erottaa höyrilauhduttimella 6. Tämän jälkeen muodostunut homogeeninen tuote ajetaan lämmönvaihtimen kautta tuotesäiliöön.

Prosessin kulku on esitetty kaaviomaisesti oheisessa piirustuskuvassa.

10

Tämä prosessi poikkeaa perinteisestä prosessista seuraavasti:

15

Perinteinen prosessi
Paine 50 - 500 baaria
lämpöt. 50 - 100°C

20

Höyrysuihku-keitin prosessi

Paine 2 - 15 baaria
lämpöt. 100 - 200°C

25

Hydrofobiliimadispersion valmistaminen höyrysuihku-keitin tyypillisessä prosessissa mahdollistaa korkeiden kuiva-ainepitoisuksien käytön prosessoinnin aikana ja koska viive keitin- ja reaktioputkessa on erittäin lyhyt, yleensä < 2 minuuttia tämä mahdollistaa fyysisiltä mitoiltaan hyvin pienien yksiköiden käytön, joilla on suuri valmistuskapasiteetti.

35

Esim. 1
Laboratoriomittakaavassa valmistettiin seuraavan koostumuksen omaava steariini/palmitiinialkyyliketeenidimeeri (AKD) esiseos:

40

vettä	800 g
AKD	200 g
Orotan SN*	3.0 g
Raisamyl 150E**	22 g

*Naftaleeniformaldehydisulfonaattikondensaatti, natrium-suola

**Kationinen perunatärkkelys (DS = 0,05).

5 Tärkkelys keitettiin ennen lisäystä.

Tämä esiseos jaettiin kahteen osaan, joista toinen ajettiin 3 kertaa laboratoriokorkeapainehomogenisaattorin (Rannie) läpi. Paine 200 baaria, lämpötila 70°C. Toinen osa ajettiin laboratoriomittakaavaisen höyrysuihku-keittimen läpi kerran, lämpötila 120°C, paine 3 baaria. Molemmat emulsiot laimennettiin 12,5 % kuiva-aineeseen ja jäähdytettiin huonelämpöiseksi.

15 Molemmissa dispersioista mitattiin seuraavat ominaisuudet, viskositeetti (Brookfield) ja keskimääräinen hiukkaskoko

	<u>Korkeapaine-</u> <u>homogenisaattori</u>	<u>Höyrysuihku-</u> <u>keitin</u>
--	--	--------------------------------------

Viskositeetti 10 cP 8 cP

25	Keskimääräinen hiukkaskoko	0,56 μm	0,60 μm
----	-------------------------------	--------------------	--------------------

30 Tuloksista nähdään että dispersiot ovat ominaisuksiltaan lähes identtiset.

Dispersiot säilytettiin huoneenlämmössä yhden kuukauden ajan ja samat mittaukset suoritettiin uudelleen jolloin tulos oli seuraavanlainen.

<u>Korkeapaine-</u>	<u>Höyrysuihku-</u>
<u>homogenisaattori</u>	<u>keitin</u>

5	Viskositeetti	15 cP	16 cP
	Keskimääräinen hiukkaskoko	0,86 μm	0,95 μm
10	Tuloksista nähdään että molempien dispersioiden varastointikestävyys on samaa luokkaa.		

Esim. 2

15 Laboratoriomittakaavassa valmistettiin seuraavan koostumuksen omaava alkenyylimeripihkahappoanhydridi*(ASA) esiseos.

20	vettä	900 g
	ASA	50 g
	Orotan SN	0,5 g
	Raisamyl 150E	100 g

25 * Alkenyylimeripihkahappoanhydridinä käytettiin suoraketusista C_{13} - C_{20} alfaolefiineistä lähtöisin olevia anhydridejä.

30 Tämä esiseos jaettiin taas kahteen osaan, joista toinen ajettiin korkeapainehomogenisaattoriin (paine 200 baaria lämpötila 50°C) ja toinen höyrysuihku-keittimen (lämpötila 110°C ja paine 1,5 baaria) läpi.

35 Syntyneet dispersiot laimennettiin 7,5 % kuiva-aineeseen ja niistä mitattiin viskositeetti ja keskihiukkaskoko.

35

	<u>Korkeapaine-</u>	<u>Höyrysuiku-</u>
	<u>homogenisaattori</u>	<u>keitin</u>

5	Viskositeetti	600 cP	520 cP
---	---------------	--------	--------

	Keskimääräinen hiukkaskoko	0,50 μm	0,65 μm
--	-------------------------------	--------------------	--------------------

10

Tuloksista nähdään että dispersiot ovat lähes samankaltaiset. Yleisesti hyvänä hiukkaskokona tämän tyypissä tuotteissa pidetään arvoa $< 1 \mu\text{m}$.

15

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä hydrofobiliiman valmistamiseksi erityisesti paperinvalmistusprosessia varten, jossa alkyylimeripikahappoandhydridi(ASA)-, tai alkyylketeenidimeeri(AKD)perustaisesta liiman peruskomponentista sekä siihen edullisesti lisätystä oheisaineista valmistetaan lämmittämällä ja sekoittamalla liiman esiseos, ja tähän esiseokseen kohdistetaan paineenalainen lämpö- ja mekaaninen käsittely liimadispersion aikaansaamiseksi, **tunnettu** siitä, että paineenalainen käsittely suoritetaan paineessa 2 - 15 baaria ja lämpötilassa 100 - 200 °C, alle 2 minuutin aikana.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että paineenalainen käsittely suoritetaan saattamalla liiman esiseos suurella nopeudella johdetun korkeapaineisen vesihöyryyn vaikutuksen alaiseksi.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av ett hydrofoblim, särskilt för papperframställningsprocess, i vilket av en alkenylbärnstensyraanhidrid(ASA)-, eller alkylketendimer(AKD)baserad limbaskomponent samt företrädesvis till denna tillsatta tilläggsämnen framställs genom upphettning och omröring av en limförblandning, och denna blandning utsättes för en värme- och mekanisk behandling under tryck för åstadkommande av en limdispersion, **kännetecknat** därav, att behandlingen under tryck utförs i ett tryck på 2 - 15 bar och en temperatur på 100 - 200 °C, under en tid under 2 minuter.
- 35 2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att behandlingen utförs genom att utsätta limförblandningen för påverkan av högtrycksvattenånga som leds med en stor hastighet.

